

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319451

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C09D153/00

C08L 23/08

C08L 53/02

(21)Application number : 07-150899

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1995

(72)Inventor : MIZUNO YOSHIHISA
NAKANISHI HIDEO
YASUDA TADASHI
KAMOSHITA YOICHI

(54) SURFACE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface material which is formed from a thermoplastic elastomer compsn, having a softness, a flowability, sufficient mechanical strengths, and an excellent scratch resistance and is useful for industrial parts by compounding specific polymers.

CONSTITUTION: This surface material is produced from a compsn, which comprises 10-90wt.% olefin copolymer rubber having an ethylene content lower than 90mol%, 1-80wt.% hydrogenated diene (co)polymer such as a hydrogenated diene block copolymer of an A-B, A-B-C, or A-B-A type (wherein A is a vinylarom. compd. polymer block; B is a conjugated diene polymer block; and C is a vinylarom.-conjugated diene tapered copolymer block) or its functional modification, 5-80wt.% crystalline α -olefin polymer manily comprising 3C or higher α -olefin units, 5-80wt.% ethylene polymer having an ethylene unit content of 90mol% or higher, and a mineral oil softener in an amt. of 0-200wt.% of the olefin copolymer rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319451

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 153/00	P G Y		C 0 9 D 153/00	P G Y
C 0 8 L 23/08	L C N		C 0 8 L 23/08	L C N
53/02	L L Y		53/02	L L Y

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-150899	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月25日	(72) 発明者	水野 善久 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	中西 英雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	安田 直史 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表皮材

(57) 【要約】

【目的】 機械的強度をそこなうことなく、柔軟性、流動性、耐傷性に優れた、熱可塑性エラストマー組成物からなる工業部品用表皮材を提供する。

【構成】 オレフィン系共重合ゴム、特定の水添ジェン系共重合体、炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系共重合体、鉱物油系の軟化剤とを特定の比率で熔融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物からなる工業部品用表皮材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(イ)オレフィン系共重合ゴム(エチレン含有量が90モル%未満)10~90重量%、

(ロ)下記(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジエン(共)重合体が1~80重量%

(ロ-1)(A)-(B)ブロック共重合体、(A)-(B)-(C)ブロック共重合体または(A)-(B)-(A)ブロック共重合体〔ただし、(A)はビニル芳香族化合物重合体ブロック、(B)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体ブロック、(C)はビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジエンテーパーブロックを示す重合体であって、

①ビニル芳香族化合物/共役ジエンの割合が重量比で5~60/95~40、

②ブロック共重合体を構成する全モノマーに対して、

(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合含量が3重量%以上、(A)ブロックおよび(C)ブロック中の合計ビニル芳香族化合物の結合含量が3~50重量%、

③(B)ブロック中の共役ジエン部分のビニル結合含量が20%を超える、ブロック共重合体、または、該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは官能基変性体。

(ロ-2)；重合体ブロック(D)、(E)および

(F)をそれぞれ分子中に1個以上有するブロック共重合体〔ただし、(D)はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E)は1,2-ビニル結合含量が25~95%の共役ジエンを主体とする重合体ブロック、(F)は1,2-ビニル結合含量が25%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示し、これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕であって、ブロック共重合体中の重合体ブロック(D)の含量が5~60重量%、重合体ブロック(E)の含量が30~90重量%、重合体ブロック(F)の含量が5~60重量%〔ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%〕である、ブロック共重合体が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは官能基変性体。

(ロ-3)；(G)-(H)-(G)または(G)-(

(H)で表されるブロック共重合体〔ただし、(G)は1,2-ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック、(H)は共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が2

5%を超える重合体ブロックを示し、〔これらのブロック共重合体はカップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕が水素添加されて、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万~70万である水添ジエン系共重合体もしくは官能基変性体

(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体が5~80重量%、

(ニ)エチレン含有量が90モル%以上のエチレン系重合体が5~80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕

(ホ)(イ)成分に対して鉱物油系軟化剤が0~200重量部からなる組成物であることを特徴とする表皮材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に工業部品用に使用される表皮材に関し、オレフィン系共重合ゴムと炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系共重合体にポリエチレン系重合体および特定の構造をもつ水添ジエン共重合体を配合することにより、高強度を有しかつ柔軟で流動性に富んだ熱可塑性エラストマー組成物からなる工業部品用表皮材を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】工業部品用途の用途における表皮材の原料としては、従来、軟質のPVCが用いられる。軟質のPVCは、機械的強度と柔軟性のバランスが良くコストパフォーマンスに優れた材料であるが、地球環境といった観点よりその使用が制限され、その一部がオレフィン系の熱可塑性エラストマーなどへの代替が進んでいる。従来よりオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は既知の方法によりゴム部分を動的に硬化させることにより得られている。この方法により、EPMおよび/またはEPDMの持つ耐寒性、耐候性、耐薬品性を損なうことなく機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることが可能である。しかしながら、動的に硬化させる際の架橋剤あるいは架橋助剤に起因する臭気や変色の問題が生じている。一方、動的硬化を施さなければ十分な機械的強度を得ることが出来ず、動的硬化を施したとしても引張り強度、引裂強度とも十分なものであるとはいえない。また、薄膜状に成形した場合、ゴム成分のミクロな架橋物に起因する表面肌荒れなどの問題が生じている。さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、表面にすり傷、凹み傷、スクラッチ傷などの傷がつき易く、工業部品用の表皮材としての採用には制約を受けている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、柔軟性や流動性を付与した、十分な機械的強度を示し耐傷性に優れた熱可塑

性エラストマー組成物からなる工業部用品表皮材を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ)オレフィン系共重合ゴム10～90重量%、

(ロ)下記(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)の群から選ばれた少なくとも1種の水添ジェン(共)重合体が1～80重量%

(ロ-1)(A)-(B)ブロック共重合体、(A)-(B)-(C)ブロック共重合体または(A)-(B)-(A)ブロック共重合体〔ただし、(A)はビニル芳香族化合物重合体ブロック、(B)は共役ジェン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジェンランダム共重合体ブロック、(C)はビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジェンテーパブロックを示す重合体であって、

①ビニル芳香族化合物/共役ジェンの割合が重量比で5～60/95～40、②ブロック共重合体を構成する全モノマーに対して、(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の結合含量が3重量%以上、(A)ブロックおよび(C)ブロック中の合計ビニル芳香族化合物の結合含量が3～50重量%、

③(B)ブロック中の共役ジェン部分のビニル結合含量が20%を超える、ブロック共重合体、または、該ブロック共重合体単位が、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体、を水素添加し、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万～70万である水添ジェン系共重合体もしくは官能基変性体。

(ロ-2)；重合体ブロック(D)、(E)および

(F)をそれぞれ分子中に1個以上有するブロック共重合体〔ただし、(D)はビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック、(E)は1,2-ビニル結合含量が25～95%の共役ジェンを主体とする重合体ブロック、(F)は1,2-ビニル結合含量が25%未満のポリブタジエン重合体ブロックを示し、これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕であって、ブロック共重合体中の重合体ブロック(D)の含量が5～60重量%、重合体ブロック(E)の含量が30～90重量%、重合体ブロック(F)の含量が5～60重量%〔ただし、(D)+(E)+(F)=100重量%〕である、ブロック共重合体が水素添加されて、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万～70万である水添ジェン系共重合体もしくは官能基変性体。

(ロ-3)；(G)-(H)-(G)または(G)-(H)で表されるブロック共重合体〔ただし、(G)は1,2-ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック、(H)は共役ジェン重合体ブロッ

クもしくはビニル芳香族化合物-共役ジェン共重合体ブロックであって、共役ジェン部分のビニル結合含量が25%を超える重合体ブロックを示し、〔これらのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されていてもよい〕が水素添加されて、共役ジェン部分の二重結合の少なくとも80%が飽和した、数平均分子量が5万～70万である水添ジェン系共重合体もしくは官能基変性体

(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体が5～80重量%、

(ニ)エチレン系重合体が5～80重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕

(ホ)(イ)成分に対して鉱物油系軟化剤が0～200重量部の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮材を提供するものである。

【0005】(イ)成分のオレフィン系共重合ゴムとしては、例えばエチレン・プロピレン共重合ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジェン三元共重合ゴム、エチレン・1-ブテン共重合ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジェン三元共重合ゴムのようなオレフィンを主成分とする無定形の弾性共重合体が用いられる。これらのエチレン・ α -オレフィン・非共役ジェン系共重合ゴムにおいて、エチレン/ α -オレフィンのモル比として50/50～90/10で共重合されていることが望ましく、非共役ジェンとしてはエチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンが好ましくヨウ素価表示で40以下となるような量で存在することが望ましい。これらの共重合ゴムは、ムーニー粘度ML_{1+1,100}℃が10～500、好ましくは30～400であることが好ましい。

【0006】該オレフィン系共重合ゴムにおいて、エチレン成分の含有量が50モル%より少なくなり、 α -オレフィン成分の含有量が50モル%より多くなると該オレフィン系共重合体の機械的強度が不足することになり好ましくなく、エチレン成分の含有量が90モル%より多くなり、 α -オレフィン成分の含有量が10モル%より少なくなると該オレフィン系共重合ゴムの柔軟性が不足し好ましくない。また、ムーニー粘度ML_{1+1,100}℃が10より小さいと強度が低くなり、500より大きいとポリオレフィン系樹脂との分散不良が生じ好ましくない。また、該オレフィン系共重合ゴムは、単独または2種以上を併用することができる。

【0007】次に、(ロ)成分の水添ジェン系共重合体を(ロ-1)、(ロ-2)および(ロ-3)成分に分けてそれぞれ説明する。

(ロ-1)成分

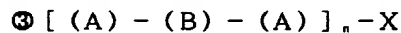
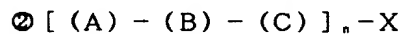
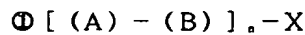
(ロ-1)成分は、(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロック(以下「(A)ブロック」ともいう)と、(B)共役ジェン共重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジェンランダム共重合体ブロック(以下

「(B)ブロック」ともいう)と、(C)ビニル芳香族化合物が漸増するビニル芳香族化合物-共役ジエンターブロック(以下「(C)ブロック」ともいう)とが、(A)-(B)、(A)-(B)-(C)、または(A)-(B)-(A)のように配列されたブロック共重合体を水素添加することにより得られるものである。ここで、(ロー1)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジメチル- p -アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル- p -アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。また、(ロー1)成分を得るために用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系共重合体を得るには、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンが好ましく、より好ましくは1,3-ブタジエンである。

【0008】(ロー1)成分における(A)ブロックはビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックであり、他に可能なビニル芳香族を好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下共重合してもよい。水素添加されるブロック共重合体においては、これを構成するビニル芳香族化合物/共役ジエンの好ましい重量比は、5~60/95~40であり、さらに好ましくは7~50/93~50である。ビニル芳香族化合物が5重量%未満(共役ジエンが95重量%を超える)では、強度、加工性、耐熱性が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をベレット化した場合、ブロッキングしやすくなる。ビニル芳香族が60重量%を超える(共役ジエンが40重量%未満)と、樹脂状となり、耐衝撃性、低温特性が劣る。(A)ブロックまたは(C)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合量は全モノマーの3~50重量%であり、さらに好ましくは5~40重量%、もっとも好ましくは5~30重量%である。(A)ブロックおよび(C)ブロックのビニル芳香族の結合量が全モノマーの3重量%未満では、耐熱性、機械的強度が劣り、また得られる水添ジエン系共重合体をベレット化した場合、ブロッキングしやすくなるほか、他の成分とブレンドした場合、加工性が劣り、一方50重量%を超えると透明性、柔軟性、加工性、低温特性が劣る。また、(A)ブロック中のビニル芳香族化合物の好ましい結合量は(ロー1)成分を構成する全モノマーの少なくとも3重量%以上、さらに好ましくは5~30重量%である。(A)ブロックのビニル芳香族の結合量が

全モノマーの3重量%未満では、他の成分とブレンドした場合、機械的強度、加工性、耐熱性が劣る。

【0009】さらに、水素添加されるブロック共重合体においては、(B)ブロック中の共役ジエン部分にビニル結合含量は、好ましくは20%以上、さらに好ましくは40%以上、最も好ましくは60%以上である。このビニル結合含量が20%以下の場合、樹脂成分とブレンドしても、柔軟性の改良効果が十分に発現されない。なお、上記(A)-(B)ブロック共重合体、(A)-(B)-(C)ブロック共重合体、あるいは(A)-(B)-(A)ブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して下記式①~③で表されるような、重合体分子鎖が延長または、分岐されたブロック共重合体であってもよい。



(式中、(A)、(B)および(C)は前記に同じ。nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示す。)

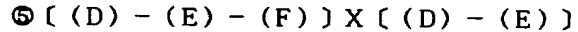
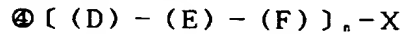
この際のカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、テトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1,2-ジブロムエタン、1,4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロスシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1,2,4-ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。なお、ブロック共重合体中の(A)ブロック、(B)ブロックおよび(C)ブロックの含量は、通常、(A)ブロック3~50重量%、好ましくは4~40重量%、(B)ブロック30~97重量%、好ましくは35~94重量%、(C)ブロック0~50重量%、好ましくは2~40重量%〔ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%〕である。また、(A)~(C)ブロックの数平均分子量は、(A)ブロックが0.15万~35万、より好ましくは0.4万~24万、(B)ブロックが1.5万~67.9万、より好ましくは3.5万~56.4万、(C)ブロックが0~35万、より好ましくは0.2万~24万の範囲である。以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロー1)成分が得られる。ここで、共役ジエン部分の二重結合は、その80%以上、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%が飽和されていることが必要で、80%未満では熱可塑性エラストマー組成物の熱安定性、耐久性が劣るものとなる。(ロー1)成分の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万から60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。本発

明に使用される(ロー1)成分は、例えば特開平3-72512号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0010】(ロー2)ここで、(ロー2)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物、共役ジエンは、上記(ロー1)成分を得るために用いられるものと同様である。(ロー2)成分の水添ジエン系共重合体を構成する好ましい(D)ブロックは、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックであり、詳細には芳香族ビニル化合物の単独重合体、あるいは芳香族ビニル化合物を(D)ブロック中に90重量%以上有する共役ジエンとの共重合体の共役ジエン部分の80重量%以上が水素化された重合体ブロックが好ましい。(D)ブロック中の芳香族ビニル化合物含量が90重量%未満では、強度、耐候性が低下する。(ロー2)成分中の(D)ブロックの好ましい含量は5~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。また(D)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.2万~4.2万である。5重量%未満では耐熱性、機械的強度が劣る。一方60重量%を超えると、加工性、柔軟性が劣る。また、(ロー2)水添ジエン系共重合体を構成する(E)ブロックの好ましい含量は、30~90重量%、より好ましくは35~80重量%である。(E)ブロックの含量が30重量%未満では、柔軟性が低下し、一方90重量%をこえると加工性、機械的強度が低下する。(E)ブロックに含まれる水素添加前の共役ジエン部分のビニル結合含量は、好ましくは25~95%、より好ましくは30~90%である。(E)ブロックとなる水素添加前の共役ジエンブロックのうち、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、ビニル結合含量が25%未満では、水素化されるとポリエチレン連鎖が生成し、ゴムの性質が失われ、一方95%を超えると、水素化されるとガラス転移温度が高くなり、ゴムの性質が失われて好ましくない。

【0011】(E)ブロックの好ましい数平均分子量は1.5万~6.3万、より好ましくは3.5万~4.2万であって、共役ジエン部分の二重結合を80%以上水素化された共役ジエン重合体ブロックである。さらに、(ロー2)成分を得るためのブロック共重合体を構成する(F)ブロックは、ビニル結合含量が25%未満、好ましくは20%未満のポリブタジエン重合体ブロックである。ビニル結合含量が25%以上では、水素化されると樹脂的性質が失われ、またブロック共重合体としての熱可塑性エラストマーの性質が失われる。上記ブロック共重合体中における(F)ブロックの含量は、5~60重量%、好ましくは5~50重量%である。(F)ブロックの含量が5重量%未満では、(ロー2)成分の力学的性質が劣り、一方60重量%を超えると、ゴムの性質が失われ好ましくない。(F)ブロックの好ましい数平均分子量は、0.25万から4.2万であってポリブタジエンブロックの該ブタジエン部分の二重結合を80%以上

水素化された重合体ブロックである。また、(ロー2)成分を構成するブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して重合体ブロック(D)、(E)または(F)のうち、少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式④~⑤で表されるような、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



10 〔④~⑤式中、nは2~4の整数、Xはカップリング剤残基を示し、使用されるカップリング剤も、(ロー1)成分で使用されるものと同様である〕

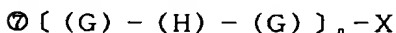
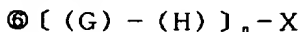
以上のブロック共重合体が水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロー2)成分が得られる。ここに、共役ジエンの二重結合は、その80%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役ジエン部分の二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマー組成物の熱安定性、耐久性が劣る。(ロー2)成分の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万~60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロー2)成分は、例えば特開平2-133406号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0012】(ロー3)成分

(ロー3)水添ジエン系共重合体(以下「(ロー3)成分」ともいう)は、(G)ビニル結合含量が25%以下であるポリブタジエン重合体ブロック(以下「(G)ブロック」ともいう)と、(H)共役ジエン重合体ブロックもしくはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであって、共役ジエン部分のビニル結合含量が25~95%である重合体ブロック(以下「(H)ブロック」ともいう)とが、(G)-(H)-(G)、または(G)-(H)のように配列された直鎖状あるいは分岐状のブロック共重合体の二重結合部分80%以上を水素添加することにより得られるものである。ここで、(ロー3)成分を得るために用いられるビニル芳香族化合物および共役ジエンとしては、上記(ロー1)成分を得るために用いられるものとして例示した化合物を挙げることができる。(ロー3)成分中の(G)ブロックは、水素添加により通常の低密度ポリエチレン(LDPE)に類似の構造を示す結晶性の重合体ブロックとなる。ブロック(G)中の1,2-ビニル結合含量は、通常25%以下であるが、好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。ブロック(A)中の1,2-ビニル結合含量が25%を超えた場合には、水素添加後の結晶融点の降下が著しく、機械的強度が劣る。

【0013】また、(H)ブロックは、共役ジエン重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-共役ジエン共重合体ブロックであり、水素添加によりゴム状のエチレン-ブテン-1共重合体ブロックあるいはビニル芳香族化合物-エチレン-ブテン-1共重合体と類似の構造を示す重合体ブロックとなる。なお、(H)ブロックに使用されるビニル芳香族化合物の使用量は、(H)ブロックを構成するモノマーの35重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下であり、35重量%を超えると(H)ブロックのガラス転移温度が上昇し、低温特性、柔軟性が劣る。また(H)ブロックの共役ジエン部分のビニル結合量は、25~95%、好ましくは25~75%、さらに好ましくは25~55%であり、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加により、例えば共役ジエンがブタジエンの場合、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示し、樹脂状の性状となり、柔軟性が劣る。また、(ロー3)成分を得るためのブロック共重合体において、(G)ブロックと(H)ブロックの割合は、通常、(G)ブロック5~90重量%、好ましくは10~80重量%、(H)ブロック95~100重量%、好ましくは90~20重量%〔ただし、(G)+(H)=100重量%〕である。(G)ブロックが5重量%未満、(H)ブロックが95重量%を超える場合には、結晶性の重合体ブロックが不足し、(ロー3)成分の力学的性質が劣るため好ましくない。また、(G)ブロックが90重量%を超え、(H)ブロックが10重量%未満の場合には、(ロー3)成分の硬度が上昇し、好ましくない。

【0014】なお、(G)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.25万~63万、より好ましくは1万~48万である。また(H)ブロックの好ましい重量平均分子量は、0.5万~66.5万、より好ましくは2万~54万である。なお、(ロー3)成分を得るためのブロック共重合体は、カップリング剤残基を介して(G)ブロックおよび(H)ブロックのうち、少なくとも1つの重合体ブロックからなる重合体単体と結合し、例えば下記式⑥~⑦で表されるように、重合体分子鎖が延長または分岐されたブロック共重合体であってもよい。



(式⑥~⑦中、nおよびXは上記に同じ)

また、カップリング剤も、上記(ロー1)成分に使用される化合物と同様なものが挙げられる。以上のブロック共重合体の水素添加されることにより、該ブロック共重合体の共役ジエン部分の二重結合が飽和されることによって、水添ジエン系共重合体である(ロー3)成分が得られる。ここに、共役ジエンの二重結合は、その80%以上飽和されていることが必要であり、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%である。共役

ジエン部分の二重結合の飽和率が80%未満では、熱可塑性エラストマーの熱安定性、耐久性が劣る。(ロー3)成分の数平均分子量は5万~70万であり、好ましくは10万~60万である。5万未満では耐熱性、強度、流動性、加工性が低下し、70万を超えると流動性、加工性、柔軟性が劣る。(ロー3)成分は、例えば特開平3-1289576号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0015】本発明で(ロ)成分として用いる各水添ジエン系重合体は、官能基で変性した変性水添ブロック重合体でもよい。かかる変性水添ブロック重合体は、水添ブロック重合体に、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、エポキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、イソシアネート基、スルホニル基およびスルホネート基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基を含有してなせるものである。この官能基を含有させる方法としては、①官能基を含有する、共役ジエンあるいはビニル芳香族化合物を用い、単量体の官能基を保護した状態で共重合してブロック共重合体を得、重合完結後、脱保護を行う手法で重合中に付加させる方法、②官能基を有するラジカル重合性単量体を既知のグラフト化反応によって水添ブロック重合体に付加させる方法、③官能基を含有する単量体を用い、有機過酸化物またはアゾ化合物の存在下もしくは非存在下に、水添ブロック重合体をニーダー、ミキサー、押出機などを用いて混練りして、官能基を付加させる方法などが挙げられる。これらのいずれの方法を用いても、効率的に官能基を含有させることができるが、工業的には前記①~③の方法が簡便であり、効果的である。この変性水添ブロック重合体中の官能基の量は、通常、水添ブロック重合体を構成する分子に対して0.01~10モル%、好ましくは0.1~8モル%、さらに好ましくは0.15~5モル%である。水添ブロック重合体に官能基を付加する単量体の好ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル、ヒドロキシエチレンメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどが挙げられる。

【0016】次に、本発明の組成物に使用される(ハ)炭素数3以上の α -オレフィン系共重合体の主成分とする結晶性 α -オレフィン系共重合体の主成分としては、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ヘキセン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体などが挙げられる。これらのうち、ポリプロピレン、ランダムもしくはブロックエチレン-プロピレン共重合体が好ましい。

(ハ)成分は結晶性であり、具体的にはn-デカン不溶分が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さら

に好ましくは70重量%以上の物である。n-デカン不溶分が50重量%未満のものをを用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度、成形性が損なわれる場合がある。次に、本発明に使用される(ニ)エチレン系重合体としては、エチレン含有量が90モル%以上であり、公知の低圧法あるいは高圧法で製造されるポリエチレン、あるいはエチレン含有量が90モル%以上であるエチレンと炭素数3~6のプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1などの α -オレフィンとの共重合体、またはエチレンと酢酸ビニルとの共重合体であってもよい。

【0017】本発明に用いる組成物に使用される上記

(イ)~(ハ)成分の配合量は、(イ)オレフィン系共重合ゴムが10重量%を超え90重量%以下、好ましくは30~80重量%、さらに好ましくは50~75重量%(ロ)特定の構造をもつ水添ジエン系共重合体が1~80重量%、好ましくは20~60重量%、さらに好ましくは30~60重量%(ハ)炭素数3以上の α -オレフィンを主成分とする結晶性 α -オレフィン系重合体が5~80重量%、好ましくは20~40重量%(ニ)エチレン系共重合体が5~80重量%、好ましくは8~30重量%〔ただし、(イ)+(ロ)+(ハ)+(ニ)=100重量%〕である。ここで、(イ)オレフィン系共重合ゴムの配合量が10重量%以下であると、得られる組成物のゴム弾性および柔軟性が悪化するようになる。一方(イ)成分が90重量%を超えると、得られる組成物の成形加工性、機械的強度が悪化する。さらに、

(ハ)成分が5重量%以下であると、得られる組成物の耐熱性が悪化する。また(ニ)成分が5重量%以下であると、得られる組成物の機械的強度が低下する。本発明に用いる(ホ)成分の鉱物油系の可塑剤としては、ナフテン油、パラフィン系鉱物油を用いることができる。このような油展により、加工性、柔軟性がさらに向上する。この場合、油展量は、オレフィン系共重合ゴムあたり0~200重量部、好ましくは0~100重量部、さらに好ましくは0~50重量部である。

【0018】本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物の製造は、各成分の良好な分散が得られれば、如何なる方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。通常、ゴム・樹脂工業に使用されるロールミル、バンバリーミキサー、加圧ニーダーなどの密閉型混練り機、または一軸押出機、二軸押出機などによって、対象ポリマーを熔融混練りする。なお、本発明の組成物の製造において、混合温度(混練り温度)は、少なくとも

(ロ)、(ハ)および(ニ)の成分が熔融する温度であり、通常、120~280℃の範囲である。本発明の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮材料は、Tダイシート加工、インフレーション成形、射出成形、パウダースラッシュ成形などの方法で工業部品に成形することが可能である。また、他のオレフィン材、ウレタン材、

各種熱可塑性樹脂および/またはその発泡体と真空成形、多層押し出し、インサート成形、同時成形などの方法で複層化して用いることができる。さらに、フロンおよびその代替品、窒素、二酸化炭素などの気体を媒体とする発泡法やアゾジカルボゾアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バタトルエンスルホニトリルヒドラジッドなどの化学発泡剤を用いる方法により発泡体として用いてもよい。

【0019】また、本発明に用いる熱可塑性エラストマー組成物は、以上の(イ)成分、(ロ)成分、(ハ)成分と(ニ)成分のほか、用途に応じ、機械的強度、柔軟性、成形性を阻害しない程度の量の酸化防止材、帯電防止材、耐候材、紫外線吸収材、滑剤、ブロッキング防止剤、シール性改良剤、結晶核剤、難燃剤、防菌・防かび剤、粘着付与剤、軟化剤、可塑剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、ガラスビーズ、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂などの充填剤、ナフテン油、パラフィン系鉱物油などの可塑剤あるいはイソブチレン-イソブレン共重合体などのゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合することができる。これらの配合剤は熱可塑性エラストマー組成物の製造時、工業部品用表皮材の成形時のいずれにおいても配合することが可能である。

【0020】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、機械的強度、柔軟性、成形加工性、耐傷性、耐候性、耐熱性などのバランスに優れている。また、本発明による表皮材の用途としては、次に示す種々の工業部品がある。また、本発明に係わる自動車内装材組成物は具体的には、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム、ビラー、メータークラスター、コラムカバー、グリッドアミラー、ハンドル廻り、スピーカーハウジング、メーターフード、グローブボックス、スピーカーグリル、パワーウインドウパネル、メーターカバー、カークーラー吹き出し口、CDマガジンケース、ルームミラーホルダー、デフロスターノズル、カーマットなどの自動車内装材の素材として好適に用いられる。自動車以外の輸送機器では、自動二輪車のシート材、ハンドルグリップなど、鉄道用車両のシート、吊革、グリップ、運転台など、大型から小型船舶までの内外装材に適している。家電・OA機器部品においては、テレビ、ビデオ、洗濯機、乾燥機、掃除機、クーラー、エアコン、リモコンケース、電子レンジ、トースター、コーヒーメーカー、ポット、ジャー、食器洗い機、電気剃刀、ヘアドライヤー、ヘッドホーン、CD、LD、カセット収納箱、パーソナルコンピューター、タイプライター、カメラ、電話機、コピー機、ファクシミリなどのハウジングおよびその表皮材、あるいはこれらの機器用のカバーなどに適する。スポーツ用品では、自転車、二輪車、三輪

車のサドル、各種球技のラケット、スポーツ機器のグリップ、スポーツシューズ装飾部品、ザック、テント、マットなど各種アウトドアスポーツ用品やそのカバー類に適する。建築・住宅部品においては、家具、机、椅子などの表皮材、門、扉、扉などの表皮材、壁装飾材料、天井装飾材料、カーテンウォールの表皮材、フロアタイルなどの屋内用床材、玄関マット、テーブルクロス、コースター、灰皿敷きなどの敷物に適する。その他、工業部品では、カバン、ケース、ファイル、デスクマット、アルバム、手帳、人形などの表皮材などに適している。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および％は特に断らないかぎり重量基準である。また、実施例中の各種の測定は、以下の方法によった。

JIS A硬度

JIS K6301に準拠し、A型のスプリング式硬さ試験機を用いて測定した。

弾性回復性

次の代用特性、永久伸びが良好なものを良とした。永久伸び：JIS K6301に準拠し、100％伸長下で*

EP1

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム（パラフィン系オイル70phr油展）〔日本合成ゴム製、EP98A〕

EP2

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合ゴム〔日本合成ゴム製、EP181SP〕

EP3

エチレン-プロピレン共重合ゴム〔日本合成ゴム製、EP07P〕

EBM

エチレン-ブテン共重合ゴム〔日本合成ゴム製、EBM2021〕

PP

プロピレン-エチレンブロックポリマー〔三菱油化製、BC5C〕

PE1

低密度ポリエチレン〔三菱油化製、YK30〕

PE2

線状低密度ポリエチレン〔三菱油化製、UF423〕

水添ジェン系共重合体A

水添ブロック共重合体Aは日本合成ゴム株式会社製のもので、A-B構造（Aはポリスチレンブロック、Bはスチレンとブタジエンの共重合体ブロックのブタジエン部の二重結合を水添したもの）を有し、全結合スチレンは10％、A部のスチレン量6％、水添前のブタジエン部のビニル量（1, 2結合量）が80％で、全分子量300, 000の水添ブロック共重合体。

水添ジェン系共重合体B

水添ブロック共重合体Bは日本合成ゴム株式会社製のもので、D-E-F構造（Dはポリスチレンブロック、Eは1, 2-ビニル含量の多いポリブタジエン、Fは1, 2-ビニル含量の少ないポリブタジエンでEおよびFは

*10分間保持し、その後、伸張を解除し、10分間放置後の伸び率から求めた。永久歪の小さいほど、弾性回復性が良い。

100％モジュラス（M100）引張強さおよび最大伸び

JIS K6301に準拠して測定した。試験片は3号形で引張り速度は500mm/minとした。

流動性

MFRを下記の条件にて流動性を測定した。

温度：230℃

荷重：10kg

引き裂き強度

JIS K6301に準拠して測定した。試験片はB形を用い、引張り速度は500mm/minとした。

耐傷性

スクラッチテスター（東洋精機製）を用いて、艶消し荷重（テスト刃との摩擦で材料表面の艶が消える荷重）およびスクラッチ荷重（テスト刃により表面にささくれができる荷重）を測定した。

【0022】実施例および比較例で用いたポリマーは以下のものである。

2-ビニル含量の少ないポリブタジエンでEおよびFはブタジエン部の二重結合が水添されている）を有し、E部のビニル量が39％、F部のビニル量が15％で、全分子量が150, 000の水添ブロック共重合体。

水添ジェン系共重合体C

水添ブロック共重合体Cは日本合成ゴム株式会社製のもので、G-H-G構造（Gは1, 2-ビニル含量の少ないポリブタジエン、Hは1, 2-ビニル含量の多いポリブタジエンでそれぞれのブタジエン部の二重結合が水添されている）を有し、G部のビニル量が15％、H部のビニル含量が35％で、全分子量が300, 000の水添ブロック共重合体。

鉱物油系可塑剤

パラフィン系軟化剤〔出光興産製 PW-90〕

無機フィラー

シルバーW〔炭酸カルシウム、白石工業製〕

TPO-1

ミラストマー7030N〔三井石油化学製〕

TPO-2

ミラストマー8030N〔三井石油化学製〕

TPO-3

サントブレン101-73〔AES-JAPAN製〕

TPO-4

サントブレン101-80〔AES-JAPAN製〕

【0023】実施例1～21、比較例1～7

表1、表2に示す配合処方により、以下の手順に従い組成物を調製した。まず、ベール状のEPDMを120℃（IIRは20℃）のロールでシート化、必要に応じて油展し、シートカッターで5mm角のベレットを作成する。所定の温度に設定した一軸押出機（日本ブラコン製）へ所定の混合比でブレンドしたオレフィン系共重合ゴム、特定の構造を持つ水添ジエン共重合体、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、必要に応じて老防、無機フィラー、ブチルゴムなどを連続的に供給し、ベレットを作成した。得られた組成物を、表面温度180℃の電熱ロールで2mm厚のシートを作成し、試験に供した。硬度JIS A、永久伸び、引張強さおよび耐*

* 傷性の評価については、シートからダンベルカッターにて所定の試験片を打ち抜いた。さらに、圧縮永久歪の評価については、前記電熱ロールにて作製した2mm厚のテストピースを用い、打抜き後、積み重ねによって規定の寸法になるように調整し、試験に供した。結果を表1、2に示す。

【0024】実施例1～40と比較例1～4との比較から明らかなように、本発明の組成物は、表皮材として重要な性能である引き裂き強度、耐傷性に優れている。すなわち、同様な硬度で比較した場合、比較例で示した動的架橋タイプのTPOと比較して、本発明の組成物は、引き裂き強度が大きくかつ、艶消し荷重およびスクラッチ荷重が大きく、耐傷性に優る。特にその傾向は水添ジエン系共重合体Cを用いた場合に顕著である。したがって本発明の熱可塑性エラストマー組成物を表皮材として用いることに適している。

【0025】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物によれば、柔軟性および流動性に優れるとともに、引き裂き強度、耐傷性機械的強度や弾性回復性も良好である。また、動的架橋といった複雑な操作を必要としないため、簡易なプロセスにより容易な方法で製造でき、また工程の管理も容易である。したがって、軟質塩化ビニル樹脂が使用されている、工業部品用表皮材を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鴨志田 洋一

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内